



TITLE:

# 混成電位による電気化学反応速度 制御に基づくデバイスの高機能化( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

野中, 篤

---

CITATION:

野中, 篤. 混成電位による電気化学反応速度制御に基づくデバイスの高機能化. 京都大学, 2018, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21187>

RIGHT:

許諾条件により本文は2018-07-01に公開

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	野中 篤
論文題目	混成電位による電気化学反応速度制御に基づくデバイスの高機能化		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は7章構成となっており、第1章では研究背景、第2章では臭化リチウム濃厚水溶液中での吸収式冷凍機の再生器部品中の炭素鋼の腐食の支配因子の解明、第3章では再生器部品中の炭素鋼の腐食の新規腐食抑制剤の開発、第4章では吸収式冷凍機の吸収器部品中の銅管の腐食の支配因子の解明、第5章では二極式の電気化学式一酸化炭素センサの検知機構の解明、第6章では混成電位理論に基づく電気化学式一酸化炭素センサの性能変化機構の解明、終章では結論と今後の課題について論じている。</p> <p>第1章では、吸収式冷凍機および一酸化炭素センサのガスエネルギーシステムにおける役割と、本論文での研究対象を述べている。吸収式冷凍機の長期使用のためには、腐食の抑制が重要である。金属の腐食は、電気化学反応によって金属が溶解する現象である。電気化学式一酸化炭素センサは、電源コンセントを必要とせず設置が容易な低消費電力センサであり、電気化学反応によって一酸化炭素を酸化させる際の酸化電流を測定することにより、検出が行われる。腐食反応も、一酸化炭素の酸化反応も、電気化学反応であり、いずれの場合も同一の電極で複数の酸化還元反応が進行する。その際の電極の電位は混成電位と呼ばれ、この混成電位の制御による電気化学反応速度制御に基づき、吸収式冷凍機ならびに一酸化炭素センサの高機能化に取り組む必要性を指摘している。</p> <p>第2章では、吸収式冷凍機の腐食機構の解明を行っている。吸収式冷凍機は、冷媒の蒸発に伴う気化熱の移動を利用して冷却する空調機器である。吸収式冷凍機における腐食トラブルに関して、実機で腐食が生じるにもかかわらず、実験室で再現できていなかった事例に着目し、実機での腐食を再現する試験手法の確立に取り組んだ。再生器における炭素鋼の腐食に関しては、炭素鋼の表面に存在する強固な酸化皮膜や、溶液中に不純物として存在するマグネタイトの影響によって、わずかに存在する裸面（酸化皮膜のない面）の電位が大幅に貴化し、局部腐食の発生可能性が高まることを明らかにした。さらにその対策を混成電位の考え方に基づいて示し、腐食抑制効果を確認した。</p> <p>第3章では、第2章で明らかにした腐食機構に基づき、新規な腐食抑制剤（インヒビター）としてモリブデン酸リチウムを開発した。炭素鋼の表面に存在する強固な酸化皮膜と、不純物粒子として存在する液中のマグネタイト粒子の影響によって研磨部のすきま腐食の発生確率が増大することを抑制するのに、アルミナを添加することが有効であること、アルミナ添加により炭素鋼表面でのカソード反応が抑制され、自然浸漬電位が</p>			

腐食すきま再不働態化電位より卑化するためにすきま腐食が抑制されることを明らかにした。添加されたアルミナは臭化リチウム濃厚水溶液中に溶解し、炭素鋼表面の酸化皮膜中に結晶性の低いアルミナとして再析出し、その皮膜により、炭素鋼表面のカソード反応が抑制されるものと考えられる。

第4章では、吸収式冷凍機の吸収器部品中の銅管の腐食の支配因子を、詳細な電気化学実験を用いて解明した。銅管表面に液膜が形成され、液膜の薄さが薄くなるほど腐食速度は大きくなる傾向があり、液膜状態ではカソード反応（酸素の還元反応）が、促進されていることが分かった。これは、浸漬状態と比べて溶存酸素濃度が高くなっているためと考えられる。これにより、酸素の還元反応を抑制（溶存酸素を低減）させるために還元剤型のインヒビター添加が有効であると考え、還元剤系のインヒビターを開発し、液膜状態での腐食速度を抑制することが可能となった。

第5章では、閉回路時状態で検知極において混成電位が形成されていることに着目し、電流検出型一酸化炭素センサの出力電流値の決定因子の定量的解析に取り組んだ。二極式の電気化学式一酸化炭素センサに関して、従来、検討されていなかった検知極、対極それぞれで生じている反応を分離して解析することに、疑似参照極を適用することで成功した。その結果、出力電流は、検知極上での一酸化炭素酸化反応における拡散限界電流の1/2となることを見出した。拡散律速されて流入した一酸化炭素の酸化反応にて生じた電子が、検知極および対極において酸素還元反応によって半分ずつ消費されることにより、拡散限界電流の1/2が出力電流として検出されることを明らかにした。

第6章では、センサの電解質乾燥に基づく感度低下メカニズムを明らかにするため、検知極および対極の分極曲線を、疑似参照極を設置して測定した。センサの性能変化の原因は、両極の触媒活性に差が生じることや、両極間に電位差が生じたりすると、拡散限界電流の1/2が出力電流として検出される関係が崩れて出力電流値が変動することであることを解明した。

終章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

天然ガスは石油や石炭などの化石燃料に比べると二酸化炭素排出量が少なく、環境に優しいエネルギーとして期待されている。天然ガスは、蒸気・熱・冷熱等の様々な利用形態で、都市・地域のエネルギーニーズに効率よく柔軟に対応することができる優れた一次エネルギー源であり、エネルギーの需要地で熱と電気を同時に効率よく利用できるコージェネレーションシステムなどとの組み合わせにより、地域全体におけるエネルギー供給の安定化、エネルギーシステムの分散化を推進し、低炭素社会の構築にも貢献している。このような天然ガスを一次エネルギー源とするガスエネルギーシステムのなかで、地域熱供給システムは、冷水や温水等を一箇所ですべて製造し、供給するシステムとして大きな役割を果たしており、吸収式冷凍機を用いて温度管理が行われている。また、天然ガスが燃焼するには多くの空気を必要とし、換気をせずにガスを使用すると酸素濃度が低下して不完全燃焼が起こる。このとき発生するのが一酸化炭素である。特に最近の住宅は気密性が高く、換気をせずにガス器具を使用すると一酸化炭素中毒になる恐れがある。このため、一酸化炭素センサは、安全の確保のために重要な役割を担っている。本論文では、吸収式冷凍機と一酸化炭素センサを研究対象としている。

本論文の第2章から第4章では、吸収式冷凍機の腐食について扱っている。吸収式冷凍機の再生器材材料（炭素鋼）の臭化リチウム水溶液による腐食発生メカニズム解明と、解明した反応機構に基づく腐食抑制策を見いだしている。具体的には、臭化リチウム水溶液中の炭素鋼の腐食発生メカニズムの把握を試み、従来の測定手法では再現することができなかった実機での腐食を再現する手法を確立し、混成電位を制御することによって見いだした抑制策の効果を検証し、その知見を基に、腐食抑制効果のさらに高い添加材料を見いだしている。また、吸収式冷凍機の再生機と並んで腐食トラブルが発生する吸収器材材料（銅）の腐食に関して、従来の評価方法では再現することができなかった実機での腐食を再現する手法を確立し、腐食抑制策の効果検証を行っている。

本研究は、吸収式冷凍機の実際の機器で生じる腐食メカニズムを、従来の実験室でのモデル系の評価では、試験結果の再現性を最優先とするために、実環境中に存在するにもかかわらず排除していた不純物や材料表面の酸化皮膜などの因子に着目し、それらが混成電位に大きな影響を及ぼしていることを明らかにしたものである。その結果を基に実機環境にて真に有効と考えられる新たな防食指針を見出した。

以上の研究成果は、吸収式冷凍機にて生じる腐食トラブルの低減による信頼性向上に実際に寄与しており、実用上大いに意義があるとともに、実験室における新規な試験評価手法を確立したことによる学術的意義も大きい。

腐食分野では一般的である混成電位の理論をガスセンサに応用し、二極式であるにもかかわらず安定して優れた性能を発揮する二極式電気化学式一酸化炭素センサの検知機構を解明している。これまで検知機構が明らかにされていなかったため、センサの性能変化因子を把握することができず、長期信頼性の検証が困難であった。本論文の第5章、第6章では、腐食分野で培った混成電位制御に関する知見を、電流検出型ガスセンサの電流検出機構解明に応用し、疑似参照極を用いて検知極、対極それぞれ

で生じる反応を独立に把握することに取り組むことにより、拡散律速されて流入した一酸化炭素の酸化反応にて生じた電子が、検知極および対極において酸素還元反応によって半分ずつ消費されることにより、拡散限界電流の1/2が出力電流として検出されることを明らかにした。

本研究により、二極式電気化学式一酸化炭素センサの検知機構および性能変化メカニズムを明らかにし、二極式電気化学式一酸化炭素センサの長期信頼性に関する知見を得ることができ、この知見を活用して世界初の電池駆動ガス警報器用センサシステムへの搭載を実現することに成功している。

以上の研究成果は、世界初の電池駆動ガス警報器を実現することにつながり、本警報器が普及することによる設置率向上による安全性向上という社会的意義が大きいだけでなく、これまで検知機構の本質が把握されていなかった混成電位を利用している電流検出型センサの信頼性検証に関する知見が得られたことによる適用拡大が進むことが考えられる。

本論文で得られた成果は、ガスエネルギーシステムの信頼性向上に関する基礎的な知見を与えるものである。既に本成果は、高耐久性を有する吸収式冷凍機、電池駆動ガス警報器の市場投入として結実しており、実用上非常に大きな成果として高く評価される。

したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降